

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-240407
(P2001-240407A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース(参考)
C 0 1 B 31/10		C 0 1 B 31/10	4 G 0 4 6
B 0 1 J 20/20		B 0 1 J 20/20	A 4 G 0 6 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-346693 (P2000-346693)

(22) 出願日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(31) 優先権主張番号 特願平11-365852

(32) 優先日 平成11年12月24日 (1999. 12. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390001177
クラレケミカル株式会社
岡山県備前市鶴海4342

(72) 発明者 阿部 進
岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株
式会社内

(72) 発明者 石邨 静雄
岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株
式会社内

F ターム(参考) 4G046 HA03 HB05 HB07 HC09 HC10
HC12
4G066 AA05B AA14D AA43D AC25A
BA26 BA36 CA51 FA18 FA34
FA37

(54) 【発明の名称】 活性炭及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 小分子物質を効果的に吸着することのできる活性炭及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 細孔径が揃い、比表面積が500～3000 m²/g、かつ25℃1気圧下に於ける窒素の吸着量が10 ml/g以上の活性炭により上記課題を解決することができる。このような活性炭は、炭素質材料を、炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下で且つ一酸化炭素ガスを2容量%以上を含む雰囲気下600～1200℃の温度で賦活することによって製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 細孔径が揃い、比表面積が500～3000m²/g、かつ25℃1気圧下に於ける窒素の吸着量が1.0ml/g以上であることを特徴とする活性炭。

【請求項2】 炭素質材料を、炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下、かつ一酸化炭素ガスが2容量%以上の雰囲気下において、600～1200℃の温度で賦活する活性炭の製造方法。

【請求項3】 該炭素質材料が、不活性ガス中600℃で加熱炭化したとき、炭化物中に含まれるアルカリ金属類の含有率が0.5wt%以下である請求項2記載の活性炭の製造方法。

【請求項4】 不活性ガス中600℃で加熱炭化したとき、炭化物中に含まれるアルカリ金属類の含有率が0.5wt%以上の炭素質材料を、炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下、かつ一酸化炭素ガスが2容量%以上の雰囲気下において、600～1200℃の温度で賦活し、炭素質材料の減量が5～50%に達した時点で酸及び水で洗浄し、アルカリ金属類の含有率を0.5wt%以下とした後、再度炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下、かつ一酸化炭素ガスが2容量%以上の雰囲気下において、600～1200℃の温度で賦活する活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性炭及び活性炭の製造方法に関する。さらに詳しくは、比表面積が大きく、窒素などの小分子ガスの吸着に優れる活性炭、及びアルカリ金属類の少ない炭素質材料を特定の雰囲気下に賦活して活性炭を製造する活性炭の製造方法に関する。本発明の活性炭は、細孔径が揃い、かつ比表面積が大きく、水素、窒素、酸素、炭酸ガス、塩化水素、フッ化水素、メタン、エタン、アルゴン、クリプトン、キセノン、メタノール、エタノール、蟻酸、塩化メチレンなどの小分子ガスの吸着に適しており、常圧から加圧下に於いて優れた吸着性能を有するので、これらガスの吸蔵および吸着分離に好適に使用することができる。また、水中のトリハロメタンなどの小分子物質の吸着に優れているので水処理の用途にも利用することができる。

【0002】

【従来の技術】従来から活性炭は、有害ガスの吸着除去、ガスの精製および分離回収、ガスの吸蔵、分子篩、食品および化学工業分野における脱色精製、水処理、電気二重層コンデンサー、などの各種分野で広く使用されている。通常、活性炭は、予め炭化した炭素質材料を、水蒸気を主成分とする酸化性ガスで賦活することによって製造されているが、得られる活性炭は細孔径が大きく細孔分布が比較的ブロードなものが一般的である。このような活性炭は、種々の目的に広範囲に適用することができ、実用的である。

【0003】近年、活性炭の応用用途は大幅に広がってきており、その用途の一つとして、活性炭を使用して、前述した水素、窒素などの小分子物質を吸着することが試みられている。小分子物質は比較的小分子径が小さく、しかも沸点が低いものが多く、さらに低濃度であるので、小分子物質を吸着するには細孔径の小さい活性炭を使用することが考えられる。しかしながら、賦活度を高めた従来の活性炭では細孔径が過大となり、吸着能の低下を招き、小分子物質を充分に吸着することができない。したがって、賦活度を低く抑え、比表面積を小さくした活性炭を使用して小分子物質を吸着しているのが現状である。

【0004】一方、微細な細孔径が揃っていて比表面積が大きい活性炭として活性炭素繊維が知られている。しかしながら、活性炭素繊維は、ミクロボアの割合は多いものの嵩密度が低いため、容積当たりの吸着量はそれほど多くなく、しかも通常の活性炭に対し非常に高価であるため、小分子物質の吸着剤として実用性があるものとは言えない。

【0005】これまで、小分子物質の吸着用に適した活性炭の製造方法として、特開昭51-28590号公報に、椰子殻などの植物性の炭化物を、炭酸ガスを主成分とし、水蒸気、酸素などの夾雑ガス濃度が2%以下の賦活ガスを用いて賦活を行い、賦活減量が5～20%に達した時点で酸および水による洗浄にてアルカリ成分をはじめとする可溶成分を除去し、再度賦活する方法が知られている。また、特開平7-155589号公報に、細孔を有する炭素質材料または活性炭を、酸、煮沸または超音波処理で灰分を4wt%未満とし、次いで、酸化性ガス雰囲気中で賦活して均一な微細細孔を有し高比表面積を有する活性炭を製造する方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、灰分のほとんどは閉塞孔や組織内深くに取り込まれていることが多いため、特開平7-155589号公報に開示されたような、酸や水などによる洗浄では非常に効率が悪く十分に除去することが困難である。また、特開昭51-28590号公報に開示された活性炭の細孔分布は9～10Å付近にシャープなピークを有し、ある程度小分子物質を吸着することができるが、まだまだ吸着効率のよい活性炭であると言い難く、改良の余地がある。したがって、本発明の目的は、小分子物質を効率よく吸着することのできる活性炭及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、小分子物質を効果的に吸着するには、細孔径を揃え、比表面積を大きくすることが重要であることに着目して鋭意検討を重ねた結果、炭素質材料を特定の雰囲気下で賦活することにより、細孔径が揃い、かつ比表面積の大きい活性炭

を得ることができ、該活性炭によれば、小分子物質を効率よく吸着することができることを見出し、本発明に至った。すなわち本発明は、細孔径が揃い、比表面積が $500\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ 、かつ 25°C ・1気圧下に於ける窒素の吸着量が 10ml/g 以上であることを特徴とする活性炭である。

【0008】本発明の別の発明は、炭素質材料を、炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下、かつ一酸化炭素ガスが2容量%以上の雰囲気下において、 $600\sim1200^\circ\text{C}$ の温度で賦活する活性炭の製造方法である。

【0009】本発明のもう一つの発明は、不活性ガス中 600°C で加熱炭化したとき、炭化物中に含まれるアルカリ金属類の含有率が0.5wt%以上の炭素質材料を、炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下、かつ一酸化炭素ガスが2容量%以上の雰囲気下において、 $600\sim1200^\circ\text{C}$ の温度で賦活し、炭素質材料の減量が5～50%に達した時点で酸及び水で洗浄し、アルカリ金属類の含有率を0.5wt%以下とした後、再度炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下、かつ一酸化炭素ガスが2容量%以上の雰囲気下において、 $600\sim1200^\circ\text{C}$ の温度で賦活する活性炭の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で使用する炭素質材料としては、椰子殻、パーム椰子、果実の種、鋸屑、ユーカリ、松などの植物系、石炭系、石油系のコークス及びそれらを原料としたピッチの炭化物、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂などをあげることができる。なお、炭素質材料の形状、サイズは特に限定されないが、1mm～10mm程度の破碎状、顆粒状、もしくは円柱状のものが一般的である。また、炭素質材料の形状としては、粒状、粉末状あるいはタール、ピッチ、フェノール樹脂などのバインダーを加えて成型した後、炭化して使用することも出来る。それらの成型体の形状は、粒状、粉末状、ハニカム状または繊維状など任意の形状とすることができる。

【0011】これらの炭素質材料は、不活性ガス中 600°C で加熱炭化したときの炭化物中に含まれるナトリウム、カリウム、カルシウムなどのアルカリ金属類の含有率が0.5wt%以下であるものを使用するのが好ましい。ここでいう不活性ガスとは、窒素、アルゴン、ヘリウムなどのガスをいう。炭素質材料のアルカリ金属類の含有率は、上記した不活性ガス中 600°C で加熱炭化した炭素質材料をマッフル炉中 850°C 加熱炭化し、蛍光X線法によって求めることができる。

【0012】本発明において、好ましくは上記のような炭素質材料を用い、賦活して活性炭とするが、炭素質材料から活性炭とするには、好ましくは、前記したアルカリ金属類の少ない炭素質材料を、炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下、かつ一酸化炭素ガスが2容

量%以上の雰囲気下において、 $600\sim1200^\circ\text{C}$ の温度で賦活することによって行われる。賦活時間については特に限定されるものではないが、3mm以上の粒径の炭素質材料を使用する場合、あまり短時間でを行うと細孔の均一性が損なわれるため、少なくとも1時間以上賦活を行うのが好ましい。通常、50時間程度までで実施される。

【0013】本発明によれば、炭素質材料をこのような特殊な雰囲気下で賦活することによって、細孔径が揃い、比表面積が大きく、窒素などの小分子物質の吸着に優れた活性炭を製造することができる。不活性ガス中 600°C で加熱炭化したときの炭化物中に含まれるアルカリ金属類の含有率が0.5wt%以上の炭素質材料を使用する場合は、同様に炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下でかつ一酸化炭素ガスを2容量%以上を含む雰囲気中に於いて $600\sim1200^\circ\text{C}$ の温度で賦活し、炭素質材料の賦活による減量が5～50%、好ましくは10～30%に達した時点で、酸及び水で洗浄してアルカリ金属類の含有率を0.5wt%以下とし、乾燥後もしくは水分を含んだまま賦活炉に入れ、しかる後、再度炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下でかつ一酸化炭素ガスを2容量%以上を含む雰囲気中に於いて $600\sim1200^\circ\text{C}$ の温度で賦活する。

【0014】酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、フッ酸、炭酸などの無機系の酸、あるいは蟻酸、酢酸などの有機酸が好適である。一般的には水溶液で使われ、その濃度はとしては通常1～30wt%で実施される。また、酸洗浄後に水洗もしくは温水洗により、炭素質材料中に残留する塩類や酸を除去することで更に洗浄効果を高めることができ、同時に、後の賦活工程に移行する場合に装置の腐食や廃ガス処理の点でも好適である。その場合の水量については特に限定されないが、炭素質材料に対して10～50重量倍で行うのが実用的である。

【0015】洗浄を終えた炭素質材料は、乾燥した後に賦活するのが好ましいが、乾燥を省略し、直ちに賦活炉に投入して賦活することも可能である。本発明の賦活工程において、酸化性ガスとして炭酸ガスを使用し、一酸化炭素ガスを2容量%以上含み、水蒸気を2容量%以下とする雰囲気にすることが重要であるが、窒素、アルゴンなどの不活性ガスで炭酸ガスを希釈することは差し支えない。

【0016】賦活温度は、 $600\sim1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $800\sim1100^\circ\text{C}$ である。また、賦活時間が短すぎると粒子の内外で賦活斑を生じ細孔の均一性が損なわれるため、原料となる炭素質材料の粒径が1mm未満の場合、所定の温度に達した後30分以上、3mm以上では1時間以上賦活するのが好ましく、粒径の如何を問わず3～30時間賦活するのが好ましい。なお、最長賦活時間は、活性炭の性能の面からは特に限定する必要はな

いが、工業的な面からは30時間以内で実施するのが好ましい。賦活炉は均一に反応が行われるものであればよく、種々の形式のものを使用することができる。通常は流動炉、多段炉、回転炉などが好適である。賦活方式はバッチ式、連続式の何れでもよい。

【0017】本発明の活性炭は、細孔径が揃っており、比表面積が $500 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、かつ 25°C 1気圧下に於ける窒素の吸着量が 10 ml/g 以上を示す。比表面積は窒素ガス吸着BET法によって測定し、窒素の吸着量は定圧容量法(日化47, 716(昭1))によって測定することができる。本発明の活性炭を水蒸気吸着法で測定した細孔半径頻度分布図を図1に、累積細孔容積曲線を図2に示す。図から明らかなように、本発明の活性炭の細孔径は揃っており、比表面積が $1000 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲では細孔半径頻度分布の値 $\Delta V/\Delta \log r (\text{cc}/\text{\AA} \cdot \text{g})$ が1.3以上であり、比表面積が $1400 \sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲では細孔半径頻度分布の値 $\Delta V/\Delta \log r (\text{cc}/\text{\AA} \cdot \text{g})$ が2.8以上を示す。なお、 r は細孔半径(\AA)、 ΔV は細孔容積変化量(cc)を表す。

【0018】本発明により、細孔径が揃い、比表面積が大きな、小分子物質の吸着に適した活性炭を製造することができる理由を必ずしも明確に説明することはできないが、酸化性ガスとして水蒸気をほとんど含まない炭酸ガスを用い、かつ一酸化炭素ガスを2容量%以上共存さ

せることで反応速度を低下せしめ、賦活ガスが細孔深部まで十分に到達することが可能な緩速賦活条件を実現したことによるものと推察される。なお、活性炭の製造に使用される炭素質材料中のナトリウム、カリウム、カルシウムなどのアルカリ金属類を少なくすることで急速賦活が抑制され、細孔深部まで均一な賦活反応が行われるようになったことも効果の発現に寄与しているものと推察される。以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0019】

【実施例】実施例1～7および比較例1～7

アルカリ金属類の含有率が0.5wt%以下のフェノール樹脂を 600°C で炭化した炭化物を粒径 $1 \sim 3 \text{ mm}$ の大きさに破碎したものを炭素質材料とし、内径 50 mm のバッチ式流動賦活炉を用いて、炭酸ガスを主成分とし、水蒸気が2容量%以下、かつ一酸化炭素ガスを2容量%以上の雰囲気下において、 900°C で賦活した(実施例1～7)。また、一酸化炭素を全く含まず、水蒸気のみ雰囲気下において、 900°C で賦活した活性炭(比較例1～5)及び水蒸気が2容量%以上の雰囲気下において、 900°C で賦活して得られた活性炭(比較例6～7)の物性を併せて表1に示す。

【0020】

【表1】

	原 料		賦活ガス組成(残りN ₂)			物 性			
	名 称	Na,K,Ca 含有率 (wt%)	CO ₂ (Vol%)	H ₂ O (Vol%)	CO (Vol%)	比表面積 (m ² /g)	窒素吸着量 25℃ 1 atm (ml/g)	メタン吸着量 25℃ 30atm (ml/g)	メタン吸着量 30℃ 3.7Vol% (wt%)
実施例 1	7:1-椰樹脂	0.01	40	0	4	1100	12.8		
" 2	"	"	"	"	"	1520	13.3	344	72
" 3	"	"	"	"	"	2050	12.0	362	77
" 4	"	"	"	"	"	3100	10.8	326	
" 5	"	"	20	"	"	1500	13.3		
" 6	"	"	"	1	"	1540	13.0		
" 7	"	"	"	"	2	1520	12.8		
比較例 1	7:1-椰樹脂	0.01	0	30	0	1130	9.6		
" 2	"	"	"	"	"	1490	9.8		
" 3	"	"	"	"	"	2010	9.4	296	60
" 4	"	"	"	"	"	2820	8.5	311	63
" 5	"	"	20	10	"	1490	9.9	285	
" 6	"	"	"	"	4	1550	9.8		
" 7	"	"	"	"	2	1530	9.8		

【0021】実施例8～14、比較例8～15

椰子殻、バーム炭について、実施例1と同様に賦活した(実施例8～14)。また、アルカリ金属類の含有率が約0.8wt%の椰子殻炭については、賦活減量が20wt%に達した時点で炉から取り出し、冷却後、塩酸及び水による洗浄を行ってアルカリ金属類を0.5wt%

以下に低減せしめ、再度同じ条件で賦活を行った(実施例15)。得られた活性炭の物性を表2に示す。なお、比較例12は特開昭51-28590号公報に開示された方法に従って製造した活性炭である。

【0022】

【表2】

	原 名	材 料	賦活ガス組成(残りN ₂)				物 性		
			CO ₂	H ₂ O	CO	比表面積	窒素吸着量	炭/吸着量	炭/1-吸着量
							25℃ 1atm	25℃ 30atm	30℃ 3.7Vol %
							(ml/g)	(ml/g)	(wt%)
実施例 8	やし殻炭	有	0.14	0	4	1010	10.8		
" 9	"	"	0.16	"	"	1520	7.4	298	
" 10	"	"	0.21	"	"	2050	11.0	334	69
" 11	"	"	0.12	"	6	3010	10.2	341	
" 12	"	"	0.25	"	4	1500	11.4	304	
" 13	"	"	0.45	"	"	1540	10.6	284	
" 14	バーム炭	"	0.15	0	"	1520	10.0	301	
比較例 8	やし殻炭	無	0.88	30	0	1130	8.3		
" 9	"	"	0.56	"	"	1490	8.1	242	
" 10	"	"	0.98	0	4	1510	8.9	266	52
" 11	"	"	1.22	"	"	2720	8.6	276	
" 12	"	有	0.15	0	0	980	9.8	278	
" 13	"	有	0.16	20	4	1550	8.8	261	
" 14	"	"	0.12	10	0	1460	8.3	255	
" 15	バーム炭	無	0.64	30	4	1550	7.1	245	

【0023】実施例15～18、比較例16～19
椰子殻炭および石炭原料としてオーストラリア産のヤル
ーン炭、中国産の大同炭を600℃で炭化した炭化物を
炭素質材料とし、実施例1と同様の条件で賦活して活性
炭を得た。得られた活性炭の物性とn-ブタンワーキン
グキャパシティーの測定結果を表3に示す。なお、n
-ブタンワーキングキャパシティーとは、ASTM-D

5228-92に定められた測定法であり、簡単に述べ
ると活性炭100ml当たりの吸着後の重量から脱着後
の重量を差し引いた有効吸着量をいう。結果を表3に示
す。

【0024】
【表3】

	原 料			賦活ガス組成(残りN2)			物 性		
	名 称	賦活後 洗浄	Na,K,Ca 含有率	CO ₂	H ₂ O	CO	比表面積	窒素吸着量 25℃ 1atm	n-ブタン吸着 容量
		(有無)	(wt%)	(Vol%)	(Vol%)	(Vol%)	(m ² /g)	(ml/g)	ASTM-D5228-92 (g/100ml)
実施例 15	ナロン炭	有	0.07	40	0	4	1170	10.0	9.8
" 16	"	"	0.12	"	"	"	1430	10.2	11.5
" 17	大同炭	"	0.15	"	"	"	1120	10.3	10.7
" 18	"	"	0.18	"	"	"	1480	10.1	12.6
比較例 16	ナロン炭	無	0.58	"	"	"	1130	7.2	7.6
" 17	"	"	0.66	"	"	"	1410	6.7	8.8
" 18	大同炭	"	0.67	"	"	"	1160	7.3	8.3
" 19	"	"	0.72	"	"	"	1420	6.1	9.8

【0025】実施例8、比較例8及び比較例12で得た活性炭についてクリプトンとキセノンの吸着性能を測定した。結果を図3に示す。また、トリハロメタンの代表であるクロロホルムの吸着性能を測定し、図4に示した。なお、クロロホルムの吸着量は次の測定方法によった。

【0026】活性炭サンプルをサンプルミルで45ミクロン通過分が90%以上になるまで微粉砕した後、115℃で3時間乾燥しデシケータ中で放冷する。予め濃度100ppbに調整したクロロホルム水溶液100mlを加えたバイアル瓶を別途準備し、微粉サンプルを精秤してバイアル瓶に秤り取る。バイアル瓶を、テフロンシート、ブチルゴムカップ、アルミシールで密栓して、25℃で振とう器により2時間振とうする。また、ブランクとしてサンプルを加えないバイアル瓶も並行して同様の操作を行う。

【0027】2時間経過後バイアル瓶を取り出し、マイクロシリンジでメタノール10μlを加え、振り混ぜた後、25℃の恒温水槽中で1時間静置する。1時間後バイアル瓶のヘッドガスをマイクロシリンジで0.1ml採取し、ECDガスクロマトグラフを用いてクロロホルム濃度の測定を行う。ブランクも同様に測定する。原液のクロロホルム濃度と残留濃度および活性炭サンプル量から、クロロホルム吸着量を次式から算出する。吸着量 (mg/g活性炭) = (A - B) / (C × 10000)

なお、Aは原液クロロホルム濃度 (ppb)、Bは残留クロロホルム濃度 (ppb)、Cはサンプル量 (g) である。実施例3、実施例4、比較例3、比較例4、実施例10及び比較例10についてメタノールの吸着性能を測定した結果を表1及び表2に併せて示す。表1及び表2から、本発明の効果は明らかである。

【0028】

【発明の効果】本発明により得られる活性炭は、細孔径が揃い、かつ比表面積が大きい。このような活性炭は、小分子物質の吸着に優れており、窒素、酸素、一酸化炭素、炭酸ガス、塩化水素、フッ化水素などの吸着分離、沸騰水型原子炉より発生する放射性のクリプトン、キセノンなどの希ガス類の吸着、メタンなどの天然ガスの吸蔵、ガソリン吸着キャニスター、メタノール及びエタノール吸着式冷凍機、電気二重層キャパシター、浄水器などに使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例8、9、比較例8、10で得た活性炭の細孔半径頻度分布図である。

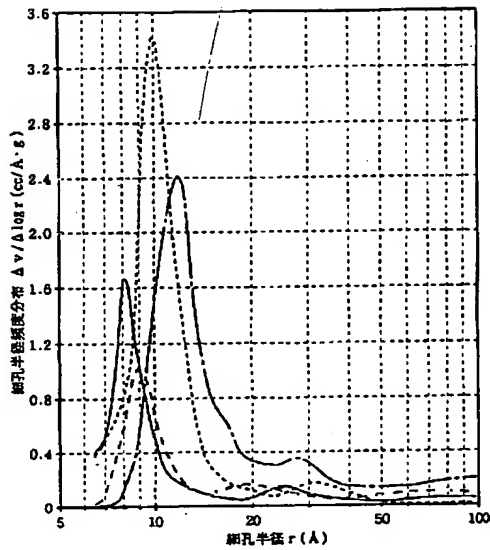
【図2】実施例8、9、比較例8、10で得た活性炭の累積細孔容積曲線である。

【図3】実施例8、12及び比較例8で得た活性炭のクリプトン及びキセノンの吸着性能を示すグラフである。

【図4】実施例8、12及び比較例8で得た活性炭のクロロホルムの吸着性能を示すグラフである。

【図1】

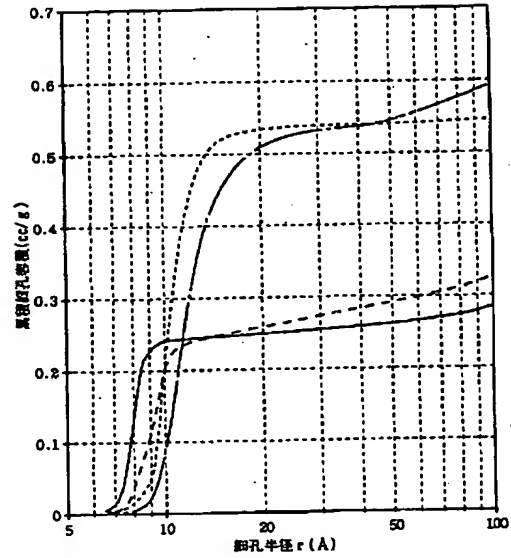
水蒸気吸着法細孔分布



— 実施例-8
 - - 実施例-9
 比較例-8
 - · - 比較例-10

【図2】

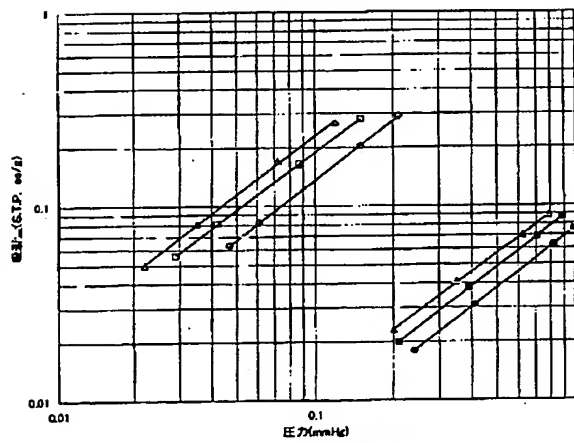
水蒸気吸着法細孔分布



— 実施例-8
 - - 実施例-9
 比較例-8
 - · - 比較例-10

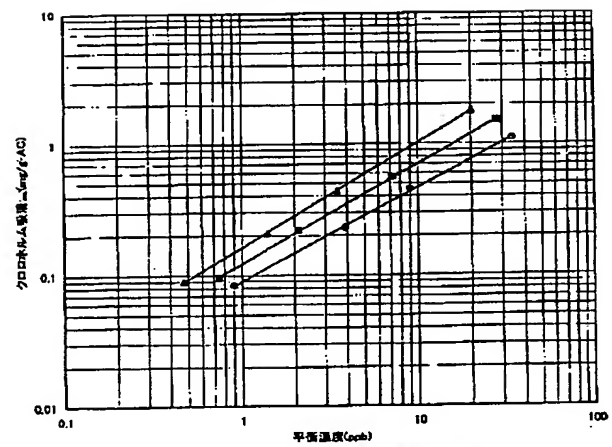
【図3】

Kr, Xeの等温吸着線(21°C)



△ Xe 実施例8
 △ Kr 実施例9
 ○ Xe 比較例12(特開昭51-28590相当品)
 -△- Kr 比較例12(特開昭51-28590相当品)
 ○ Xe 比較例8
 ● Kr 比較例8

【図4】

クロロホルム等温吸着線
25°Cヘッドスペース法

△ 実施例8
 ■ 比較例12(特開昭51-28590相当品)
 ● 比較例8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.